



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 45 582.1

**Anmeldetag:** 27. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung einer  
Gasdiffusionselektrode

**IPC:** C 25 B 11/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'W. Wehner'.

W. Wehner

### Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode, insbesondere für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff. Die Gasdiffusionselektrode wird bei der Elektrolyse als Sauerstoffverzehrkatode eingesetzt.

Eine Gasdiffusionselektrode weist in der Regel folgenden Aufbau auf: Auf einen elektrisch leitenden Träger, z.B. einem Kohlenstoff- oder Metallgewebe, welcher eine Gasdiffusionsschicht, bestehend beispielsweise aus einer Acetylenruß-Teflon-Mischung, aufweist, ist eine Katalysatorschicht, bestehend aus einem Katalysator-Teflongemisch, aufgetragen. Der Katalysator ist dabei üblicherweise auf Ruß geträgert (z.B. Vulcan XC72). Wenn diese Gasdiffusionselektrode in direktem Kontakt zu einer Ionenaustauschermembran betrieben wird, so wird sie häufig mit einer Schicht eines protonenleitenden Ionomers, z. B. Nafion<sup>®</sup>, versehen, um eine bessere Anbindung an die Membran zu erzielen.

Für die Aufbringung der Gasdiffusionsschicht sowie der Katalysatorschicht auf einen Träger sind Verfahren bekannt, bei denen angedickte Flüssigkeiten oder pastöse Massen von Hand, beispielsweise durch Aufspachteln, oder maschinell aufgetragen und anschließend gesintert werden, um die Teflonstruktur und damit die Porenstruktur der Schichten zu stabilisieren. Erst nach dem Sintern kann eine Nafion<sup>®</sup>-Schicht aufgebracht werden. Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist ihr relativ hoher Aufwand, dadurch dass die Schichten einzeln und mit hoher Gleichmäßigkeit aufgetragen werden müssen, wobei vergleichsweise große Katalysatormengen verbraucht werden.

Bei der Herstellung von Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen werden nach einem alternativen Verfahren dünne Schichten mit einer Dicke von wenigen µm des katalytisch aktiven Materials ohne Zusatz von Teflon direkt mit Nafion<sup>®</sup> gebunden auf die Ionenaustauschermembran aufgetragen. Dabei werden erhebliche

Katalysatoreinsparungen erzielt. Da die bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff verwendeten Ionenaustauschermembranen aufgrund der für eine technische Elektrolyse geforderten mechanischen Stabilität in ihrer Oberflächenbeschaffenheit eine vergleichsweise hohe Rauigkeit aufweisen, ist es  
5 hier nur bedingt möglich, die Katalysatorschicht direkt auf die Ionenaustauschermembran aufzutragen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode zur Verfügung zu stellen, welches mit möglichst wenigen  
10 Arbeitsschritten erfolgt und bei dem die eingesetzte Katalysatormenge bei gleicher oder höherer elektrochemischer Aktivität möglichst niedrig ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden, insbesondere für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff, bei dem eine Dispersion einer katalytisch wirksamen Komponente in einer Lösung eines protonenleitenden Ionomers auf einen elektrisch leitenden Träger, welcher gegebenenfalls eine Gasdiffusionsschicht aufweist, aufgesprüht wird.

20 Bevorzugt handelt es sich bei der katalytisch wirksamen Komponente um eine Chevel-Phase der Formel  $\text{MeI}_x\text{MeII}_{(6-x)}\text{E}_8$ , besonders bevorzugt um eine Chevel-Phase aus den Elementen  $\text{MeI}$ =Molybdän,  $\text{MeII}$ =Ruthenium, Platin, Rhenium, Rhodium oder Palladium sowie  $\text{E}$ =Schwefel, Selen oder Chlor.

25 Die katalytisch wirksame Komponente kann als solche, d.h. in Substanz, eingesetzt werden. Vorzugsweise ist die katalytisch wirksame Komponente auf ein elektrisch leitfähiges Trägermaterial mit hoher spezifischer Oberfläche, beispielsweise Ruß, aufgebracht. Die geträgerte katalytisch wirksame Komponente wird im folgenden als  
30 Katalysatormasse bezeichnet.

Der elektrisch leitende Träger ist vorzugsweise ein Gewebe, Geflecht, Netz oder Vlies aus Kohlenstoff, einem salzsäurebeständigem Metall oder einem salzsäurebeständigem Sintermetall. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der elektrisch leitende Träger eine Gasdiffusionsschicht aus einem Acetylenruß-Teflon-Gemisch auf.

Das Verhältnis von Katalysatormasse zu der Masse des protonenleitenden Ionomers in der Dispersion beträgt von 1:1 bis 15:1, insbesondere von 3:1 bis 6:1.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der elektrisch leitende Träger, z.B. ein Kohlenstoffgewebe, mit einer Gasdiffusionsschicht, bestehend aus einer Acetylenruß-Teflon-Mischung, versehen, beispielsweise durch Aufspachteln, und bei 340°C gesintert. Diese Trägerstruktur wird im Folgenden auch als Substrat bezeichnet. Der Katalysator (z.B. Platin-Ruthenium), welcher auf Ruß geträgert ist, wird in Iso-  
15 propanol mit einem Rührwerkzeug hoher Scherkraft dispergiert. Ziel ist es hierbei, den Katalysator vollständig zu benetzen. Dieser Dispersion wird anschließend eine berechnete Menge kommerzieller Nafion<sup>®</sup>-Lösung zugesetzt. Bei größeren Ansätzen kann die Isopropanolmenge so bemessen werden, dass direkt eine sprühfähige Dispersion entsteht. Bei kleineren Ansätzen, die unter den Mindesteinsatzvolumen  
20 des eingesetzten Dispergiergerätes liegen, lässt man die Dispersion sich absetzen und verwirft den klaren Überstand. Zunächst wird die Dispersion des Katalysators und der Nafion<sup>®</sup>-Lösung in Isopropanol auf das Substrat gesprüht. Anschließend wird eine Schicht einer Nafion-Lösung aufgesprüht. Gegebenenfalls wird die Dispersion sowie die Nafion<sup>®</sup>-Lösung jeweils mehrschichtig aufgesprüht. Die aufgesprühten  
25 Schichten werden jeweils getrocknet. Dabei konnte bezüglich der Zellenspannung kein Unterschied gefunden werden zwischen Elektroden, die abschließend nur bei 50°C getrocknet wurden und solchen, die abschließend bei 115°C für eine Stunde nachbehandelt wurden. Gleichwohl wurden alle Elektroden dieser Nachbehandlung unterzogen, um die Stabilität der Struktur zu erhöhen und um deren Standzeit zu  
30 erhöhen.

Es konnte gezeigt werden, dass im Bereich von 10 g/m<sup>2</sup> Edelmetall bis zu extrem kleinen Beladungen unter 1 g/m<sup>2</sup> Edelmetall funktionstüchtige Elektroden hergestellt werden können. Die optimale Katalysatorbeladung ist von der Edelmetallkonzentration auf dem Ruß abhängig. Sie wurde für eine 30 Gewichtsprozent Edelmetall enthaltende Katalysatormasse mit 1,5 bis 4 g/m<sup>2</sup> Edelmetall gefunden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gasdiffusionselektroden weniger Korrosion zeigen. Alle edelmetallhaltigen Katalysatoren zeigen beim Betrieb einer HCl-Elektrolyse Korrosion. Diese ist jedoch bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gasdiffusionselektroden im Vergleich zu konventionell hergestellten Gasdiffusionselektroden um den Faktor 3 bis 5 geringer. Dies gilt insbesondere für die Anfahrphasen der Elektrolyse, während der freies Chlor, welches durch die Ionenaustauschermembran diffundiert, im Bereich der Gasdiffusionselektroden nachgewiesen werden kann.

**Beispiel 1:**

Es wurde die Chevel-Phase von  $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$  nach dem in Int. J. Hydrogen Energy, Vol 23, No. 11, pp 1031 – 1035 (1998) beschriebenen Verfahren in Gegenwart von Vulcan XC72 hergestellt. Das Röntgendiffraktogramm der Katalysatormasse auf Vulcan XC72 zeigte Signale des nicht umgesetzten elementaren Selens. Der gebildete Katalysator war röntgenamorph. Röntgenspektroskopisch wurde nachgewiesen, dass das Verhältnis von Molybdän zu Ruthenium zu Selen den Einsatzmengen entsprach, dass also keine Verflüchtigung der eingesetzten Carbonyle stattgefunden hat.

2 Gramm des von Xylol abgetrennten, aber nicht weiterbehandelten Katalysators wurden in 100 ml Isopropanol dispergiert und mit 0,5 g Nafion<sup>®</sup>, enthalten in einer kommerziellen Lösung der Firma Dupont, versetzt. Die entstandene Dispersion wurde kräftig gemischt und über Nacht stehen gelassen. Der klare Überstand wurde abdekantiert und die verbleibende Dispersion auf das Substrat gesprüht, so dass eine Beladung von  $12\text{g/m}^2$  geträgerter Katalysator aufgebracht wurde. Auf diese Schicht wurden in einem Auftrag  $7,4\text{ g/m}^2$  Nafion gesprüht. Die so hergestellten Elektroden wurden für eine Stunde bei  $115^\circ\text{C}$  nachbehandelt.

Diese Elektrode mit einer Größe von  $10 \times 10\text{ cm}^2$  zeigte bei einer Stromdichte von  $5\text{ kA/m}^2$  unter Standardbedingungen (Anolyt 14 %-ige technische Salzsäure bei  $60^\circ\text{C}$ , Anodenspalt 3 mm, Membran Nafion<sup>®</sup> 324, reiner Sauerstoff) eine Betriebsspannung von 1,38 Volt. Bei  $2\text{ kA/m}^2$  wurde eine Betriebsspannung von 1,02 Volt gemessen; bei  $8\text{ kA/m}^2$  eine Spannung von 1,71 Volt. Eine im Betrieb anderer Elektrodentypen teilweise beobachtete Wasserstoff-Entwicklung konnte mit dieser Elektrode im Rahmen der Nachweisgenauigkeit ( $< 40\text{ ppm}$ ) nicht gefunden werden. Überraschend war, dass die mit diesem Katalysator versehene Elektrode keine Empfindlichkeit gegenüber den Verunreinigungen einer technischen Salzsäure zeigte, wie sie z. B. bei Platin-katalysierten Elektroden bekannt ist.

30

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden, insbesondere für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispersion einer katalytisch wirksamen Komponente in einer Lösung eines protonenleitenden Ionomers auf einen elektrisch leitenden Träger, welcher gegebenenfalls eine Gasdiffusionsschicht aufweist, aufgesprüht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch wirksame Komponente eine Chevel-Phase der Formel  $\text{MeI}_x\text{MeII}_{(6-x)}\text{E}_8$  ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Chevel-Phase aus den Elementen  $\text{MeI}$ =Molybdän,  $\text{MeII}$ =Ruthenium, Platin, Rhenium, Rhodium oder Palladium sowie  $\text{E}$ =Schwefel, Selen oder Chlor besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch wirksame Komponente in Substanz vorliegt oder auf ein elektrisch leitfähiges Trägermaterial mit hoher spezifischer Oberfläche aufgebracht ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrisch leitende Träger ein Gewebe, Geflecht, Netz oder Vlies aus Kohlenstoff, einem salzsäurebeständigem Metall oder einem salzsäurebeständigem Sintermetall ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrisch leitende Träger eine Gasdiffusionsschicht aus einem Acetylenruß-Teflon-Gemisch aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionsschicht in dem Volumen des elektrisch leitenden Trägers integriert ist.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Katalysatormasse zu der Masse des protonenleitenden Ionomers von 1:1 bis 15:1, insbesondere von 3:1 bis 6:1, beträgt.

**Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusions-  
elektroden, insbesondere für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlor-  
wasserstoff, bei dem eine Dispersion einer katalytisch wirksamen Komponente in  
einer Lösung eines protonenleitenden Ionomers auf einen elektrisch leitenden Träger,  
welcher gegebenenfalls eine Gasdiffusionsschicht aufweist, aufgesprüht wird.